

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>A61K 7/00, 7/06, 7/48</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/57839</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Oktober 2000 (05.10.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02003 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. März 2000 (08.03.00) (30) Prioritätsdaten: 199 13 427.8 25. März 1999 (25.03.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SPRINGOB, Christian [DE/DE]; Fuchsring 16a, D-57439 Neu-Listernohl (DE). JAVET, Manuela [DE/CH]; Route du Confin 18, CH-1723 Marly (CH). HEHNER, Ursula [DE/DE]; Im Sommergrund 19, D-64395 Brensbach (DE). KRIPP, Thomas [DE/DE]; Scheffelstrasse 19, D-64407 Fränkisch-Crumbach (DE). GRASSER, Beate [DE/DE]; Rotenhofstrasse 38, D-65795 Hattersheim (DE). UHL, Kirstin [DE/DE]; Frankensteiner Strasse 126 b, D-64297 Darmstadt (DE). LANG, Günther [DE/DE]; Auf der Roten Erde 10 B, D-64354 Reinheim (DE).</p>	<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: WELLA AKTIENGE- SELLSCHAFT; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt (DE). (81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Mit geänderten Ansprüchen.</i></p>	
<p>(54) Title: THE USE OF REDUCTIVE COMPOUNDS FOR STRENGTHENING AND IMPROVING THE STRUCTURE OF MATERIALS CONTAINING KERATIN (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON REDUZIERENDEN VERBINDUNGEN ZUR VERSTÄRKUNG UND STRUK- TURVERBESSERUNG VON KERATIN ENTHALTENDEN MATERIALIEN (57) Abstract <p>The invention relates to the use of reductive aliphatic or cyclic compounds containing the atom grouping <math>-(HO)C=C(OH)-</math>, including their isomeric forms, and salts and esters thereof in a composition for hardening, strengthening and improving the structure of (restructuring) materials containing keratin and for increasing the volume of fibres containing keratin, especially human hair. The invention also relates to a method for hardening, strengthening and improving the structure of (restructuring) materials containing keratin and for increasing the volume of fibres containing keratin and to a method for increasing the volume of fibres containing keratin.</p><p>(57) Zusammenfassung <p>Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von reduzierenden aliphatischen oder zyklischen Verbindungen enthaltend die Atomgruppierung <math>-(HO)C=C(OH)-</math>, einschliesslich deren isomerer Formen, sowie deren Salze und Ester, in einer Zusammensetzung zur Härtung, Stärkung und Strukturverbesserung (Restrukturierung) von Keratin enthaltenden Materialien sowie zur Volumenerhöhung von Keratin enthaltenden Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, sowie ein Verfahren zur Härtung, Stärkung und Strukturverbesserung (Restrukturierung) von Keratin enthaltenden Materialien, sowie ein Verfahren zur Volumenerhöhung von Keratin enthaltenden Fasern.</p></p></p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## **B e s c h r e i b u n g**

### **Verwendung von reduzierenden Verbindungen zur Verstärkung und Strukturverbesserung von Keratin enthaltenden Materialien**

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von reduzierenden aliphatischen oder zyklischen Verbindungen als Mittel zur Härtung, Stärkung und Strukturverbesserung (Restrukturierung) von Keratin enthaltenden Materialien, insbesondere von geschädigten  
10 Keratinfasern, sowie zur Volumenerhöhung von Keratin enthaltenden Fasern, insbesondere menschlichen Haaren. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Härtung, Stärkung und Strukturverbesserung (Restrukturierung) von Keratin enthaltenden Materialien, sowie ein Verfahren zur Volumenerhöhung von Keratin  
15 enthaltenden Fasern.

Die Schädigung von Keratin enthaltenden Materialien durch Umwelteinflüsse (beispielsweise energiereiche Strahlungen), den physiologische Status (beispielsweise Alter oder Gesundheit der  
20 betreffenden Individuen), mechanische und chemische Einwirkungen sind bekannt. Die Folgen sind nachteilige mechanische Eigenschaften der betroffenen Keratin enthaltenden Materialien. Derartige Schädigungen der inneren Struktur von Keratin haltigen Materialien zeigen sich zum Beispiel durch Verlust an Härte, Stärke, Bruchfestigkeit, Reißfestigkeit oder  
25 Bündelzugfestigkeit.

Beispielsweise an keratinischen Fasern, zum Beispiel menschlichen Haaren, machen sich solche Einflüsse insbesondere durch fehlenden Glanz, verminderte Reißkraft und schlechte Kämmbarkeit bemerkbar.  
30 Hervorgerufen wird sie durch Alterungsprozesse, die vor allem

physiologisch bedingt sind oder durch physikalische (Bewitterung), mechanische (Kämmen, Bürsten) und chemische Einflüsse induziert werden. Bei längeren Haaren machen sich diese Einflüsse insbesondere in den Haarspitzen bemerkbar. Zu den chemischen Einflüssen gehören  
5 vor allem das Bleichen, oxidatives Färben und Dauerwellen der Haare, da diese schon an sich aggressiven Oxidations- bzw. Reduktionsmittel zudem meistens erst im stark alkalischen Milieu ihre volle Wirkung zeigen. Aber auch andere chemische Einflüsse entfalten schädigende Wirkungen auf Keratin enthaltendes Material, beispielsweise mit Chlor oder Salzen  
10 angereichertes Wasser.

Eine gängige Methode zur Messung des Schädigungsgrades von Haaren ist die Reißkraftmessung. Dabei wird mit einem Zug-Dehnungs-Meßgerät die Kraft gemessen, die nötig ist, um einzelne Haare zum Zerreißen zu  
15 bringen. Aus diesen einzelnen, aufgrund der unterschiedlichen Haardurchmesser voneinander abweichenden Reißkraft-Meßwerten wird die sog. Bündelzugfestigkeit (BZF) ermittelt, indem zunächst aus den Einzelwerten unter Berücksichtigung der jeweiligen Haardurchmesser die Reißkraft für einen Haardurchmesser von 0,08 mm (mittlerer  
20 Durchmesser) errechnet wird. Durch Einbeziehung der Haardichte erfolgt schließlich die Umrechnung in die Einheit der Bündelzugfestigkeit (cN/tex). Je größer der Zahlenwert der Reißkraft bzw. der Bündelzugfestigkeit, desto geringer ist die Haarschädigung.

25 Handelsübliche Spülungen und Kuren enthalten als Aktivsubstanzen hauptsächlich kationische Tenside bzw. Polymere, Wachse und/oder Öle. Je geschädigter das Haar ist, desto mehr anionische Gruppen finden sich an der Oberfläche. Kationische Verbindungen werden auf dieser entgegengesetzt geladenen Oberfläche elektrostatisch angezogen,  
30 während Öle und Wachse mit den hydrophoben Gruppen des Keratins

wechselwirken. Eine Strukturverbesserung im Haarinneren läßt sich mit diesen Pflegeprodukten daher nicht erreichen.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand darin,  
5 eine Präparation, insbesondere eine kosmetische Präparation, bereitzustellen, die die vorgenannten Nachteile beseitigt.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch die Verwendung einer Präparation enthaltend mindestens eine reduzierende aliphatische oder  
10 zyklische Verbindung enthaltend die Atomgruppierung  
 $-(HO)C=C(OH)-$ , einschließlich deren isomeren Formen, sowie deren Salze und Ester, als Mittel zur Härtung, Stärkung und Restrukturierung von Keratin enthaltenden Materialien.

15 Der Einsatz von beispielsweise Ascorbinsäure in Haarpflegemitteln oder Haarfärbemitteln ist an sich bekannt. In der EP-PS 0 401 454 wird zum Beispiel vorgeschlagen, Reste von Wasserstoffperoxid, die nach einer oxidativen Behandlung im menschlichen Haar zurückbleiben, mit einer wäßrigen Lösung von Ascorbinsäure zu entfernen. Hierfür geeignet sind  
20 Ascorbinsäure enthaltende Brausetabletten, die unmittelbar vor der Anwendung in Wasser aufgelöst werden, das dann zur Haarspülung eingesetzt wird.

Weiterhin wird Ascorbinsäure in der DE-OS 1 444 216 in einem flüssigen  
25 Haarfärbemittel eingesetzt, um das sonst instabile flüssige Mittel haltbar zu machen. Auch das Oxidationshaarfärbemittel gemäß der DE-OS 3 642 097 enthält Ascorbinsäure als Stabilisator.

Umso überraschender war die Feststellung, daß Ascorbinsäure zur Strukturverbesserung (Härtung, Stärkung, Restrukturierung) von Keratin enthaltenden Materialien, insbesondere Keratin enthaltenden Fasern, beispielsweise menschlichen Haaren, verwendet werden kann.

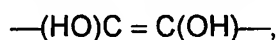
5

- Überraschenderweise wurde nämlich gefunden, daß durch die Verwendung einer Präparation enthaltend mindestens eine reduzierende aliphatische oder zyklische Verbindung, die ein Endiol gemäß der Atomgruppierung  $\text{—(HO)C} = \text{C(OH)—}$ , einschließlich deren isomerer
- 10 Formen, sowie deren Salze und Ester, enthält, die Struktur von Keratin enthaltenden Material (Hautanhangsgebilde wie zum Beispiel Keratinfasern, Haare oder Nägel) derartig verändert, daß eine Härtung, Stärkung, Erhöhung der Bruchfestigkeit, Reißfestigkeit oder Bündelzugfestigkeit des betreffenden Material erfolgt.
- 15 Damit verbunden wird nicht nur eine Restrukturierung (Repair) von geschädigten Keratin enthaltenden Materialien ermöglicht, sondern auch ein protektiver Effekt, der einer Schädigung dieser Materialien vor oder während einer Exposition mit entsprechenden Noxen entgegenwirkt und sie zu verhindern oder zu vermindern vermag.
- 20 Neben diesen von durch exogene Noxen hervorgerufenen nachteiligen Veränderungen, kann die erfindungsgemäße Verwendung auch bei durch physiologische Prozesse bedingte Zustände oder Änderungen der Struktur von Keratin enthaltenden Materialien vorteilhafte Wirkungen entfalten. Beispielsweise altersbedingtes brüchiges Keratin enthaltendes
- 25 Material (Haare oder Nägel) oder feines Haar, welches angeboren oder altersabhängig erworben sein kann (Babyhaar, Altershaar).

Damit verbunden konnte ferner festgestellt werden, daß bei keratinischen Fasern, insbesondere bei Haaren, durch die erfindungsgemäße

Verwendung eine Volumenerhöhung erreicht werden kann, was sich zum Beispiel vorteilhaft bei der Herstellung von Frisuren auswirken kann. Es wird vermutet, daß die Wirkung der Volumenerhöhung in kausalem Zusammenhang mit der haarhärtenden, haarstärkenden bzw.  
5 haarrestrukturierenden Wirkung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung steht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung mindestens einer reduzierenden aliphatischen oder zyklischen  
10 Verbindung, einzeln oder als Gemisch, enthaltend die Atomgruppierung



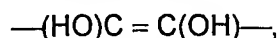
einschließlich deren isomeren Formen, sowie deren Salze und Ester, in einer Zusammensetzung zur Härtung, Stärkung und Restrukturierung von Keratin enthaltenden Materialien.

15

Als isomere Formen dieser in den betreffenden aliphatischen und zyklischen Verbindungen enthaltenden Atomgruppierung werden epimere und tautomere Formen umfaßt.

20 Erfindungsgemäß bevorzugt werden Reduktone verwendet.

Von der vorliegenden Erfindung umfaßt wird auch ein Verfahren zur Härtung, Stärkung und Restrukturierung von Keratin enthaltenden Materialien und/oder zur Volumenerhöhung von Keratin enthaltenden Fasern, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Zusammensetzung  
25 enthaltend mindestens eine reduzierende aliphatische oder zyklische Verbindung enthaltend die Atomgruppierung



einschließlich deren isomerer Formen, sowie deren Salze und Ester, in Kontakt gebracht wird mit den zu behandelnden Keratin enthaltenden Material, nach Applikation dort verbleibt oder nach einer geeigneten Einwirkungszeit mit einem wässrigen Mittel ab- oder ausgespült wird.

5

Weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in den Unteransprüchen widergegeben.

In vorteilhafter Weise können für die genannten Zwecke zum Beispiel  
10 Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure beziehungsweise deren Salze oder Ester, beispielsweise 6-O-Palmitoyl-ascorbat, Ascorbylphosphat, Hydroxypropandial (Trioseredukton), 2,3-Dihydroxy-2-cyclopenten-1-on (Reduktinsäure), oder Mischungen dieser Verbindungen, eingesetzt werden.

15 Die Verwendung von Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure, insbesondere von Ascorbinsäure, ist bevorzugt.

Bei Verwendung von Ascorbinsäuresalzen oder Isoascorbinsäuresalzen kann die freie Säure auch *in situ* aus den Salzen, beispielsweise den  
20 Alkalimetallascorbaten oder Erdalkalimetallascorbaten beziehungsweise den Alkalimetallisoascorbaten oder Erdalkalimetallisoascorbaten, durch Zusatz einer physiologisch verträglichen Säure (beispielsweise Citronensäure, Glyoxylsäure, 2-Oxoglutarsäure, Milchsäure, Weinsäure, Essigsäure) erzeugt werden. Dies ist wegen der besseren Löslichkeit der  
25 Salze in Wasser insbesondere bei höheren Konzentrationen von Vorteil. Als Ascorbinsäuresalze oder Isoascorbinsäuresalze kommen hierbei insbesondere das Calciumsalz, das Magnesiumsalz und das Natriumsalz der Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure in Betracht.



Wie bereits ausgeführt, können auch beliebige Kombinationen der genannten reduzierenden aliphatischen und/oder zyklischen Verbindungen für den genannten Zweck verwendet werden.

Bevorzugt wird die Verwendung einer Kombination von Ascorbinsäure  
5 oder Isoascorbinsäure beziehungsweise deren Salzen oder Estern, beispielsweise 6-O-Palmitoyl-ascorbinsäure, Ascorbylphosphat, Hydroxypropandial (Trioseredukton), 2,3-Dihydroxy-2-cyclopenten-1-on (Reduktinsäure) oder Mischungen dieser Verbindungen, zur Härtung, Stärkung, Strukturverbesserung (Restrukturierung) und Volumenerhöhung  
10 von insbesondere strukturgeschädigten Keratin enthaltenden Materialien, insbesondere Keratin enthaltenden Fasern, beispielsweise Haaren.

Hinsichtlich Stabilität oder Lagerfähigkeit kann es von Vorteil sein, wenn die der Erfindung zugrundeliegende reduzierende aliphatische und/oder  
15 zyklische Verbindung mit einer Schutzschicht umhüllt ist. Für einen solchen Fall kommen beispielsweise Cellulose-umhüllte oder Silicon-umhüllte Verbindungen in Betracht. Beispielsweise die von der Firma Hoffmann-La Roche, Basel, unter den Bezeichnungen SC erhältliche Silicon-umhüllte Ascorbinsäure oder die unter der Bezeichnung EC  
20 erhältliche Ethylcellulose-umhüllte Ascorbinsäure.

Als bevorzugte Mengen können 0,3 bis 50 Gewichtsprozent, insbesondere von 0,5 bis 10 Gewichtsprozent, der betreffenden reduzierenden aliphatischen und/oder zyklischen Verbindung eingesetzt werden.

25 Die für die erfindungsgemäße Verwendung beschriebene Zusammensetzung kann in allen geeigneten Formulierungen vorliegen, die in der kosmetischen oder pharmazeutischen Industrie bekannt sind. Insbesondere kann die Zusammensetzung als wäßrige oder wäßrig-  
30 alkoholische Lösung, als Gel, Creme, Emulsion oder Schaum vorliegen,

wobei die Zusammensetzung sowohl in Form eines Einkomponentenpräparats als auch in Form eines Mehrkomponentenpräparates konfektioniert sein kann.

- Im Falle eines Einkomponentenpräparates kann die Zusammensetzung
- 5 mindestens eine reduzierende aliphatische und/oder zyklische Verbindung gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten (beispielsweise Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure, Natriumascorbat) zusammen mit geeigneten Hilfs- und Trägerstoffen (beispielsweise Verdicker, Säuren, Duftstoffe, Lösungsmittel, Salze, Netzmittel, UV-Absorber).
- 10 Liegt die Zusammensetzung in Form eines Mehrkomponentenpräparates vor, kann dieses aus mindestens zwei verschiedenen, bis zur Anwendung voneinander räumlich getrennten Komponenten bestehen. Eine erste Komponente kann entweder die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende reduzierende aliphatische und/oder zyklische
- 15 Verbindung (Wirkstoff) für sich allein enthalten oder der Wirkstoff kann zusammen mit einem Hilfstoff (zum Beispiel ein Verdickungsmittel), vorteilhafterweise in fester trockener Form (zum Beispiel als Pulver in verpresster oder nicht-verpresster Form, als Granulat oder Tablette), vermischt in dieser ersten Komponente vorliegen. Eine zweite oder
- 20 weitere Komponente enthält nur Hilfs- und Trägerstoffe.

Es ist aber auch möglich, daß in einem Mehrkomponentenpräparat verschiedene Komponenten verschiedene Wirkstoffe gemäß der vorliegenden Erfindungen einzeln oder als Gemisch enthalten, entweder für sich allein oder gleichsam zusammen mit verschiedenen Hilfsstoffen

25 vermischt und das die weitere Komponenten nur Hilfs- und Trägerstoffe enthalten.

Eine Mehrkomponentenpräparation kann hinsichtlich Handhabung und Stabilität (Lagerstabilität) der der Erfindung zugrundeliegenden Wirkstoffe von Vorteil sein.

Erfindungsgemäß umfaßt wird demzufolge auch die Verwendung einer Zusammensetzung, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie als Einkomponentenpräparation oder als Mehrfachkomponentenpräparation vorliegt, wobei die Zusammensetzung der Einzelkomponentenpräparation  
5 mindestens eine reduzierende aliphatische und/oder zyklische Verbindung zusammen mit Hilfs- und Zusatzstoffen enthält und wobei die Zusammensetzung in der Mehrkomponentenpräparation eine erste Komponente umfaßt, die mindestens eine reduzierende aliphatische und/oder zyklische Verbindung mit oder ohne Hilfs- und Zusatzstoffe  
10 enthält und daß eine zweite Komponente nur Hilfs- und Trägerstoffe enthält oder wobei die Zusammensetzung in der Mehrkomponentenpräparation mindestens drei verschiedene Komponenten umfaßt, wobei mindestens zwei davon mindestens eine jeweils verschiedene reduzierende aliphatische und/oder zyklische  
15 Verbindung enthält und daß mindestens eine weitere Komponente nur Hilfs- und Zusatzstoffe enthält.

Es ist selbstverständlich, daß zur Anfertigung einer gebrauchsfertigen Zusammensetzung bzw. Präparation die räumlich getrennt vorliegenden  
20 einzelnen Komponenten einer Mehrkomponentenpräparation kurz vor deren erfindungsgemäßen Verwendung vermischt werden müssen.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann neben der Pulverform zum Schutz vor Staubbildung auch als Tablette - auch Brausetablette -  
25 oder Granulat konfektioniert sein. Hieraus wird dann vor der Anwendung mit kaltem oder warmem Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz eines oder mehrerer der nachfolgend genannten Hilfsmittel, die Zusammensetzung hergestellt. Es ist jedoch auch möglich, daß diese Hilfsmittel (sofern sie in fester Form vorliegen) bereits in dem Pulver oder Granulat  
30 beziehungsweise der Brausetablette enthalten sind. Durch Benetzung des

Pulvers durch Öle oder Wachse kann zusätzlich die Staubbildung vermindert werden.

Die der Erfindung zugrundeliegende Zusammensetzung kann zusätzliche  
5 Hilfsmittel, wie zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere  
aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und  
Isopropanol, Glykolether oder Glykole wie Glycerin und insbesondere 1,2-  
Propandiol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der  
anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen  
10 oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, ethoxylierte  
Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate,  
Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, ethoxylierte Fettalkohle,  
ethoxylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, ethoxylierte  
Fettalkohole, ethoxylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide,  
15 ethoxylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole,  
Stärke oder Cellulosederivate, Thiole, Ketocarbonsäuren  
(Oxocarbonsäuren), insbesondere  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren, bzw. deren  
physiologisch verträgliche Salze, UV-Absorber, Parfüme, Farbstoffe,  
Haarvorbehandlungsmittel, Konditionierer, Haarquellmittel,  
20 Konservierungsstoffe, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie  
außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate,  
Cholesterin, Pantothensäure und Betain enthalten.

Der pH-Wert der Zusammensetzung beträgt bevorzugt etwa 1,8 bis 7,0,  
25 insbesondere 3,0 bis 6,5. Erforderlichenfalls kann der gewünschte pH-  
Wert durch Zugabe von weiteren Säuren, beispielsweise  $\alpha$ -  
Hydroxycarbonsäuren wie Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder  
Äpfelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Glycolsäure Salicylsäure,  
Glutathion oder Gluconsäurelacton, oder aber alkalisierenden Mitteln wie

Alkanolaminen, Alkylaminen, Alkalihydroxiden, Ammoniumhydroxiden, Alkalicarbonaten, Ammoniumcarbonaten oder Alkaliphosphaten, eingestellt werden.

- 5 Die Zusammensetzung kann entweder am Ort der Applikation, also nach in Kontaktbringen mit den zu behandelnden Keratin enthaltenden Material, verbleiben oder nach einer Einwirkzeit zwischen einer Minute bis ungefähr einer Stunde bei einer Temperatur zwischen 20°C und ungefähr 60°C wieder entfernt werden. Das Verfahren hängt ab von der Beschaffenheit  
10 des zu behandelnden Materials und kann daher variiert werden.

Im Falle, daß die Verwendung auf ein Verfahren zur Behandlung Keratin enthaltender Fasern abzielt, kann die Zusammensetzung ebenfalls dort (beispielsweise im Haar) verbleiben oder nach der Anwendung ausgespült  
15 werden. Im letzteren Fall beträgt die Einwirkungszeit der Zusammensetzung je nach Temperatur (etwa 20 bis 50 Grad Celsius) 1 bis 60 Minuten, insbesondere 5 bis 20 Minuten, wobei durch Wärmezufuhr die Repairwirkung (Härtung, Restrukturierung, gegebenenfalls die damit verbundene Volumenerhöhung) beschleunigt werden kann und nach  
20 Beendigung der Einwirkungszeit das Haar mit Wasser gespült und gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen wird.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann auch als Vorbehandlungsmittel vor einer Haarfärbung oder vor einer Dauerwellbehandlung verwendet werden, um einer Haarschädigung durch  
25 diese oxidativen Behandlungen vorzubeugen.

Es konnte festgestellt werden, daß die erfindungsgemäße Verwendung mindestens einer der beschriebenen reduzierenden aliphatischen und/oder zyklischen Verbindung bzw. das erfindungsgemäße Verfahren  
30 der vorliegenden Erfindung eine deutliche Strukturverbesserung zuvor

geschädigter Keratin enthaltender Fasern ermöglicht, die sich mit einer statistisch hochsignifikanten Erhöhung der Reißkraft nachweisen läßt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern,  
5 ohne ihn auf diese Beispiele zu beschränken.

Alle in der vorliegenden Beschreibung genannten Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Zusammensetzung, dar.

**Beispiel 1: Repairgel****Komponente A:**

5	Ascorbinsäure	5,00 g
	Methylhydroxyethylcellulose (Tylose MHB 10.000P der Firma Hoechst/BRD)	1,50 g

**Komponente B:**

10	Zitronensäure	5,00 g
	Trinatrium Citrat Dihydrat	0,80 g
	PEG-35 Castor Oil	0,30 g
	Natriumformiat	0,30 g
	Wasser	93,60 g

15

Die Komponenten A und B wurden zusammengegeben und gut geschüttelt. Man ließ das sich bildende Gel 15 Minuten bei 40 °C unter einer Plastikabdeckung auf eine gebleichte Haarsträhne einwirken. Anschliessend wurde die Bündelzugfestigkeit mit einer ansonsten  
20 unbehandelten gebleichten Strähne verglichen. Es ergaben sich folgende Werte für die Bündelzugfestigkeit in cN/tex:

BZF/(cN/tex) gebleichte Standardsträhne: 11,6

BZF/(cN/tex) gebleichte Strähne mit Repairgel behandelt: 13,7

**Beispiel 2: Repairbalsam****Komponente A:**

	Cetylstearylalkohol	1,40 g
5	Glyceryl Stearate	0,7 g
	Ceteareth-20	0,1 g
	Cetyltrimethylammoniumchlorid	0,6 g
	Kräutersäure	0,5 g
	Parfüm	0,4 g
10	Wasser, vollentsalzt	91,3 g

**Komponente B:**

	Ascorbinsäure	5,00 g
--	---------------	--------

Die Komponenten A und B wurden zusammengegeben und gut  
15 geschüttelt. Man ließ die Kur 15 Minuten bei 40 Grad C unter einer  
Plastikabdeckung auf eine gebleichte Haarsträhne einwirken.  
Anschliessend wurde die Bündelzugfestigkeit mit einer ansonsten  
unbehandelten gebleichten Strähne verglichen. Es ergaben sich folgende  
Werte für die Bündelzugfestigkeit in cN/tex:

20

BZF/(cN/tex)) gebleichte Standardsträhne: 15,5

BZF/(cN/tex) gebleichte Strähne mit Repairbalsam behandelt: 16,4



15

**Beispiel 3: Repairgel**

	Ascorbinsäure	5,00 g
	Methylhydroxyethylcellulose (Tylose MHB	
5	10.000P der Firma Hoechst/BRD)	1,50 g
	Trinatrium Citrat Dihydrat	0,30 g
	Wasser	ad 100,00 g

10 **Beispiel 4: Repairgel**

	Isoascorbinsäure	5,00 g
	Methylhydroxyethylcellulose (Tylose MHB	
	10.000P der Firma Hoechst/BRD)	1,50 g
15	Wasser	ad 100,00 g

Der pH-Wert wurde mit Trinatrium Citrat Dihydrat auf pH 3,0 bis 6,0 eingestellt.

20

**Beispiel 5: Repairgel**

	Natriumascorbat	5,60 g
	Methylhydroxyethylcellulose (Tylose MHB	
25	10.000P der Firma Hoechst/BRD)	1,50 g
	Citronensäure	5,00 g
	Wasser	ad 100,00 g

**Beispiel 6: Repair Stay-in Sprühkur****Komponente A:**

	Stearyl Alcohol	0,13 g
5	Glyceryl Stearate	0,16 g
	Ceteareth-20	0,1 g
	PHB-Methylester	0,1 g
	Parfüm	0,2 g
	Ethanol	5,0 g
10	Wasser	93,3 g

**Komponente B:**

	Ascorbinsäure	5,0 g
--	---------------	-------

Die Komponenten A und B wurden zusammengegeben und gut  
15 geschüttelt. Die sich ergebende Lösung wurde auf das Haar gesprüht,  
eingekämmt und verblieb dort.

**Beispiel 7: Repairgel**

20

	Natriumascorbat	6,00 g
	Citronensäure	6,00 g
	Hydroxyethylcellulose	1,50 g
	Glyoxylsäure	0,50 g

25

	Wasser	ad 100,00 g
--	--------	-------------

Der pH-Wert des Repairgels lag zwischen 3,0 und 6,0.

**Beispiel 8: Repairgel**

	Isoascorbinsäure	6,00 g
	Methylhydroxyethylcellulose (Tylose MHB	
5	10.000P der Firma Hoechst/BRD)	1,50 g
	Cystein	2,00 g
	2-Oxoglutarsäure	0,80 g
	Wasser	ad 100,00 g
10	Der pH-Wert wurde mit Trinatrium Citrat Dihydrat auf 3,0 bis 6,0 eingestellt.	

**Beispiel 9: Repairgel**

15	Natriumascorbat	5,70 g
	L-Cystein	2,00 g
	Magnesiumsulfat	1,00 g
	Citronensäure	7,40 g
20	Trinatriumcitrat Dihydrat	1,00 g
	Hydroxyethylcellulose	1,50 g
	2-Oxoglutarsäure	0,80 g
	Wasser	ad 100,00 g

**Beispiel 10: Repairgel**

	Natriumascorbat	5,70 g
5	L-Cystein	2,00 g
	Magnesiumsulfat	1,00 g
	Citronensäure	7,40 g
	Trinatriumcitrat Dihydrat	0,60 g
	Hydroxyethylcellulose	1,50 g
10	Glyoxylsäure	0,50 g
	Wasser	ad 100,00 g

**Beispiel 11: Repairgel**

15	Natriumascorbat	5,70 g
	L-Cystein	2,00 g
	Magnesiumsulfat	1,00 g
	Citronensäure	7,40 g
	Trinatriumcitrat Dihydrat	1,00 g
20	Hydroxyethylcellulose	1,50 g
	Oxalessigsäure	0,70 g
	Wasser	ad 100,00 g

Auf das geschädigte Haar wurde das oben beschriebene Repairgel  
25 aufgetragen und ließ es jeweils 15 Minuten bei 40 Grad Celsius unter  
einer Plastikabdeckung einwirken, danach wurde gründlich mit Wasser  
und einem Shampoo gewaschen, mit Wasser gespült und sodann  
getrocknet.

**Beispiel 12: Repairbalsam für blondiertes Haar****Komponente A:**

	Stearyl Alcohol	1,40 g
5	Petrolatum	1,40 g
	Glyceryl Stearate	0,7 g
	Ceteareth-20	0,05 g
	Cetyltrimethylammoniumchlorid	0,6 g
	Kräutersäure	0,5 g
10	Parfüm	0,4 g
	Wasser, vollentsalzt	94,95 g

**Komponente B:**

	Ascorbinsäure	5,00 g
--	---------------	--------

15

Die Komponenten A und B wurden zusammengegeben und gut geschüttelt. Man ließ die Kur 15 Minuten bei 40 Grad C auf das Haar einwirken.

20

## Patentansprüche

- 5 1. Verwendung mindestens einer reduzierender aliphatischer oder zyklischer Verbindung, einzeln oder als Gemisch, enthaltend die Atomgruppierung
- $$\text{---(HO)C = C(OH)---},$$
- 10 einschließlich deren isomerer Formen, sowie deren Salze und Ester, in einer Zusammensetzung zur Härtung, Stärkung und Restrukturierung von Keratin enthaltenden Materialien.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die reduzierende aliphatische oder zyklische Verbindung ein Redukton
- 15 ist.
3. Verwendung nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die reduzierende aliphatische oder zyklische Verbindung mindestens eine der Verbindungen Ascorbinsäure,
- 20 Isoascorbinsäure, Alkalimetall-ascorbate, Erdalkalimetallascorbate, Alkalimetallisoascorbate, Erdalkalimetallisoascorbate, 6-O-Palmitoylascorbat, Ascorbyl-phosphat, 2,3-Dihydroxy-2-propenal, Hydroxypropandial (Triose-redukton), 2,3-Dihydroxy-2-cyclopenten-1-on (Reduktinsäure), wobei mindestens eine dieser Verbindungen
- 25 umhüllt sein kann, oder ein Gemisch dieser Verbindungen, umfaßt.
4. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung mindestens ein Ascorbinsäuresalz und/oder mindestens ein Isoascorbinsäuresalz enthält, und daß die

entsprechende freie Säure aus den entsprechenden Salzen *in situ* durch Zusatz einer Säure erzeugt wird.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung als Einkomponenten- oder als Mehrkomponenten-Präparation vorliegt.
6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der Einkomponentenpräparation mindestens eine reduzierende aliphatische und/oder zyklische Verbindung zusammen mit Hilfs- und Zusatzstoffen enthält und daß die Zusammensetzung in der Mehrkomponentenpräparation eine erste Komponente umfaßt, die mindestens eine reduzierende aliphatische und/oder zyklische Verbindung mit oder ohne Hilfs- und Zusatzstoffe enthält und daß eine zweite Komponente nur Hilfs- und Trägerstoffe enthält oder daß die Zusammensetzung in der Mehrkomponentenpräparation mindestens drei verschiedene Komponenten umfaßt, wobei mindestens zwei davon mindestens eine jeweils verschiedene reduzierende aliphatische und/oder zyklische Verbindung enthält und daß mindestens eine weitere Komponente nur Hilfs- und Zusatzstoffe enthält.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 bei strapaziertem und/oder geschädigtem Keratin enthaltenden Material.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung vor, während oder nach einer Exposition des Keratin enthaltenden Materials mit chemischen und/oder physikalischen Noxen mit dem Keratin enthaltenden Material in Kontakt gebracht wird.

9. Verwendung nach Anspruch 8 als Vorbehandlungsmittel vor einer chemischen und/oder physikalischen Behandlung von Keratin enthaltendem Material.
- 5 10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Verhütung oder Verminderung von Schädigungen der inneren Struktur oder zur Reparatur (Restrukturierung) von vorgeschädigten Keratin enthaltenden Material.
- 10 11. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Behandlung eine Färbung, Tönung, Bleichung oder eine Verformung umfaßt.
- 15 12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur kosmetischen Behandlung von durch physiologische Einflüsse verursachten empfindlichen und/oder feinen Keratin enthaltenden Fasern.
- 20 13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Volumenerhöhung Keratin enthaltender Fasern.
- 25 14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die reduzierende aliphatische oder zyklische Verbindung in einer Menge von 0,3 bis 50,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge, in der Zusammensetzung enthalten ist.
15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die reduzierende aliphatische oder zyklische Verbindung in einer



Menge von 0,5 bis 10,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge, in der Zusammensetzung enthalten ist.

16. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Präparation als Lösung, Emulsion, Schaum, Creme, Gel, verpresstes oder nicht-verpresstes Pulver, Granulat oder Tablette vorliegt.
17. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Keratin enthaltende Material Hautanhangsgebilde sind.
18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Hautanhangsgebilde Haare oder Nägel sind.
19. Verfahren zur Härtung, Stärkung und Restrukturierung von Keratin enthaltenden Materialien und/oder zur Volumenerhöhung von Keratin enthaltenden Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zusammensetzung enthaltend mindestens eine reduzierende aliphatische oder zyklische Verbindung enthaltend die Atomgruppierung
- $$\text{—(HO)C}=\text{C(OH)—},$$
- einschließlich deren isomerer Formen, sowie deren Salze und Ester, in Kontakt gebracht wird mit den zu behandelnden Keratin enthaltenden Material, nach Applikation dort verbleibt oder nach einer geeigneten Einwirkungszeit mit einem wässrigen Mittel ab- oder ausgespült wird.

20. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung für eine Dauer von 1 bis 60 Minuten bei einer Temperatur zwischen 20°C und 60°C mit den zu behandelnden Keratin enthaltenden Material in Kontakt gebracht wird.

**GEÄNDERTE ANSPRÜCHE**

[beim Internationalen Büro am 13. September 2000 (13.09.00) eingegangen;  
ursprüngliche Ansprüche 1-20 durch neue Ansprüche 1-17 ersetzt (4 Seiten)]

1. Verwendung einer Zusammensetzung enthaltend mindestens ein  
reduzierendes aliphatisches oder zyklisches Redukton enthaltend  
5 die Atomgruppierung  $\text{—(HO)C=C(OH)—}$  ausgewählt aus den  
Verbindungen Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure, Alkalimetall-  
ascorbate, Erdalkalimetallascorbate, Alkalimetallisoascorbate,  
Erdalkalimetallisoascorbate, 6-O-Palmitoylascorbate, Ascorbyl-  
phosphat, 2,3-Dihydroxy-2-propenal, Hydroxypropandial (Triose-  
10 reduktion), 2,3-Dihydroxy-2-cyclopenten-1-on (Reduktinsäure),  
einzeln oder als Gemisch, wobei mindestens eine dieser  
Verbindungen umhüllt sein kann, einschließlich ihrer isomeren  
Formen, sowie deren Salze und Ester, in einer Zusammensetzung  
zur Härtung, Stärkung und Restrukturierung von Keratin  
15 enthaltenden Materialien.
2. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Zusammensetzung mindestens ein Ascorbinsäuresalz und/oder  
mindestens ein Isoascorbinsäuresalz enthält, und daß die  
20 entsprechende freie Säure aus den entsprechenden Salzen *in situ*  
durch Zusatz einer Säure erzeugt wird.
3. Verwendung nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Zusammensetzung als Einkomponenten- oder als  
25 Mehrkomponenten-Präparation vorliegt.
4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Zusammensetzung der Einkomponentenpräparation mindestens ein  
reduzierendes aliphatisches oder zyklisches Reduktions zusammen

mit Hilfs- und Zusatzstoffen enthält, und daß die Zusammensetzung in der Mehrkomponentenpräparation eine erste Komponente umfaßt, die mindestens ein reduzierendes aliphatisches oder zyklisches Reduktions mit oder ohne Hilfs- und Zusatzstoffe enthält und daß eine zweite Komponente nur Hilfs- und Trägerstoffe enthält, oder daß die Zusammensetzung in der Mehrkomponentenpräparation mindestens drei verschiedene Komponenten umfaßt, wobei mindestens zwei davon mindestens ein jeweils verschiedenes reduzierendes aliphatisches oder zyklisches Reduktions enthält und daß mindestens eine weitere Komponente nur Hilfs- und Zusatzstoffe enthält.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung vor, während oder nach einer Exposition des Keratin enthaltenden Materials mit chemischen und/oder physikalischen Noxen mit dem Keratin enthaltenden Material in Kontakt gebracht wird.

6. Verwendung nach Anspruch 5 als Vorbehandlungsmittel vor einer chemischen und/oder physikalischen Behandlung von Keratin enthaltendem Material.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Verhütung oder Verminderung von Schädigungen der inneren Struktur von Keratin enthaltenden Material oder zur Reparatur (Restrukturierung) von hinsichtlich seiner inneren Struktur vorgeschädigten Keratin enthaltenden Material.

8. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Behandlung eine Färbung, Tönung, Bleichung oder eine Verformung umfaßt.
- 5 9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur kosmetischen Behandlung von durch physiologische Einflüsse verursachten empfindlichen und/oder feinen Keratin enthaltenden Fasern.
- 10 10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Volumenerhöhung Keratin enthaltender Fasern.
11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das reduzierende aliphatische oder zyklische Redukton in einer Menge von 0,3 bis 50,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge, in der Zusammensetzung  
15 enthalten ist.
12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das reduzierende aliphatische oder zyklische Redukton in einer Menge  
20 von 0,5 bis 10,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge, in der Zusammensetzung enthalten ist.
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Präparation als Lösung, Emulsion, Schaum, Creme, Gel, verpresstes oder nicht-verpresstes Pulver,  
25 Granulat oder Tablette vorliegt.
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Keratin enthaltende Material  
30 Hautanhangsgebilde sind.

15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Hautanhangsgebilde Haare oder Nägel sind.
- 5 16. Verfahren zur Härtung, Stärkung und Restrukturierung von Keratin enthaltenden Materialien und/oder zur Volumenerhöhung von Keratin enthaltenden Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zusammensetzung enthaltend mindestens ein reduzierendes aliphatisches oder zyklisches Redukton enthaltend die
- 10 Atomgruppierung  $\text{—(HO)C=C(OH)—}$  ausgewählt aus den Verbindungen Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure, Alkalimetallascorbate, Erdalkalimetallascorbate, Alkalimetallisoascorbate, Erdalkalimetallisoascorbate, 6-O-Palmitoylascorbate, Ascorbylphosphat, 2,3-Dihydroxy-2-propenal, Hydroxypropandial (Triose-
- 15 reduktion), 2,3-Dihydroxy-2-cyclopenten-1-on (Reduktinsäure), einzeln oder als Gemisch, wobei mindestens eine dieser Verbindungen umhüllt sein kann, einschließlich ihrer isomeren Formen, sowie deren Salze und Ester, in Kontakt gebracht wird mit den zu behandelnden Keratin enthaltenden Material, nach
- 20 Applikation dort verbleibt oder nach einer geeigneten Einwirkungszeit mit einem wässrigen Mittel ab- oder ausgespült wird.
- 25 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung für eine Dauer von 1 bis 60 Minuten bei einer Temperatur zwischen 20°C und 60°C mit den zu behandelnden Keratin enthaltenden Material in Kontakt gebracht wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/EP 00/02003

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/00 A61K7/06 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 660 818 A (DUBIEF CLAUDE ET AL) 26 August 1997 (1997-08-26)	1-20
Y	claims; example 3 ---	1-20
X	EP 0 223 257 A (ESTEE LAUDER INC) 27 May 1987 (1987-05-27)	1-3,5-20
Y	claims 1,2,6,7,11,12 ---	1-20
X	US 5 470 874 A (LERNER SHELDON) 28 November 1995 (1995-11-28)	1-3, 5-10,12, 14,16,19
Y	claims 1-3,7-10 ---	1-20
X	EP 0 607 642 A (PERRICONE NICHOLAS V DR) 27 July 1994 (1994-07-27)	1-3, 5-10,12, 14-16,19
Y	the whole document ---	1-20
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 July 2000

Date of mailing of the international search report

24/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Minas, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. tional Application No

PCT/EP 00/02003

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 589 373 A (CURTIS HELENE IND INC) 30 March 1994 (1994-03-30)	1-3, 5-8, 11-20
Y	claims 5,6; example 1 ---	1-20
X	DE 43 36 903 A (BACHOR EDITH) 4 May 1995 (1995-05-04)	1-6, 14-16, 19,20
Y	the whole document ---	1-20
X	US 5 162 303 A (GOODMAN GEOFFREY) 10 November 1992 (1992-11-10)	1-3, 5-8, 10,12, 16,19,20
Y	claims 1,2,10; example 9 ---	1-20
X	EP 0 401 454 A (MONO COSMETIC SA) 12 December 1990 (1990-12-12)	1-3, 5-8, 10-20
Y	cited in the application the whole document ---	1-20
P,X	US 5 981 578 A (ALEXANDRIDES ARIADNE) 9 November 1999 (1999-11-09) column 3, line 15 - line 26 column 5, line 21 - line 37; claims 3,4,6; example 2 ---	1-3, 5-8, 10-20
Y	DE 196 47 493 C (WELLA AG) 2 April 1998 (1998-04-02) page 4, line 12 - line 22; claims ---	1-20
Y	US 5 681 591 A (PARK JOHN Y ET AL) 28 October 1997 (1997-10-28) column 5, line 44 - line 59; claims 3,9,14 ---	1-20
A	WO 86 01403 A (PETROW HENRY G) 13 March 1986 (1986-03-13) page 19, line 6 - line 15; claims 21,24,25 ---	1-20
A	GB 1 603 639 A (HAGGAR H) 25 November 1981 (1981-11-25) the whole document ---	1-20
A	EP 0 493 985 A (JOHNSON & JOHNSON CONSUMER) 8 July 1992 (1992-07-08) page 1, line 24 - line 36; claims 2,5 ---	1-20
A	EP 0 487 205 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 27 May 1992 (1992-05-27) page 6, line 58 -page 7, line 4 -----	1-20



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02003

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5660818	A	26-08-1997	FR 2719468 A DE 69500144 D DE 69500144 T EP 0681827 A ES 2100098 T JP 2868433 B JP 7304639 A	10-11-1995 06-03-1997 22-05-1997 15-11-1995 01-06-1997 10-03-1999 21-11-1995
EP 0223257	A	27-05-1987	US 4786493 A AT 80281 T AU 589079 B AU 6538186 A CA 1272958 A DE 3686701 A DE 3686701 T ES 2043599 T JP 2040709 C JP 7072121 B JP 62126112 A	22-11-1988 15-09-1992 28-09-1989 28-05-1987 21-08-1990 15-10-1992 11-03-1993 01-01-1994 28-03-1996 02-08-1995 08-06-1987
US 5470874	A	28-11-1995	NONE	
EP 0607642	A	27-07-1994	NONE	
EP 0589373	A	30-03-1994	US 5254336 A AU 672027 B AU 4758093 A CA 2105813 A DE 69327285 D DE 69327285 T ES 2140430 T JP 6192042 A NO 933359 A NZ 248742 A	19-10-1993 19-09-1996 31-03-1994 25-03-1994 20-01-2000 18-05-2000 01-03-2000 12-07-1994 25-03-1994 27-09-1994
DE 4336903	A	04-05-1995	NONE	
US 5162303	A	10-11-1992	IL 91928 A	31-07-1994
EP 0401454	A	12-12-1990	CH 677188 A AT 84206 T DE 58903239 D FI 900122 A,B,	30-04-1991 15-01-1993 18-02-1993 17-09-1990
US 5981578	A	09-11-1999	NONE	
DE 19647493	C	02-04-1998	BR 9707147 A WO 9822078 A EP 0889719 A JP 2000504348 T	06-04-1999 28-05-1998 13-01-1999 11-04-2000
US 5681591	A	28-10-1997	US 5660862 A AU 9158491 A EP 0563250 A JP 6503251 T WO 9211042 A	26-08-1997 22-07-1992 06-10-1993 14-04-1994 09-07-1992
WO 8601403	A	13-03-1986	US 4659566 A	21-04-1987

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/EP 00/02003

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 8601403 A		EP 0191825 A JP 61503036 T	27-08-1986 25-12-1986
GB 1603639 A	25-11-1981	NONE	
EP 0493985 A	08-07-1992	AT 181082 T AU 9008691 A CA 2058597 A DE 69131318 D DE 69131318 T ES 2132082 T GR 91100515 A,B JP 5070365 A	15-06-1999 09-07-1992 03-07-1992 15-07-1999 16-12-1999 16-08-1999 30-12-1992 23-03-1993
EP 0487205 A	27-05-1992	US 5042988 A AT 141496 T AU 641560 B AU 8688291 A BR 9104677 A CA 2044210 A DE 69121525 D DE 69121525 T ES 2093080 T FI 915071 A HK 1004533 A JP 4264017 A NO 914226 A US 5171889 A ZA 9108622 A	27-08-1991 15-09-1996 23-09-1993 07-05-1992 16-06-1992 01-05-1992 26-09-1996 03-04-1997 16-12-1996 01-05-1992 27-11-1998 18-09-1992 04-05-1992 15-12-1992 24-06-1992

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02003

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/00 A61K7/06 A61K7/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 660 818 A (DUBIEF CLAUDE ET AL) 26. August 1997 (1997-08-26)	1-20
Y	Ansprüche; Beispiel 3 ---	1-20
X	EP 0 223 257 A (ESTEE LAUDER INC) 27. Mai 1987 (1987-05-27)	1-3, 5-20
Y	Ansprüche 1, 2, 6, 7, 11, 12 ---	1-20
X	US 5 470 874 A (LERNER SHELDON) 28. November 1995 (1995-11-28)	1-3, 5-10, 12, 14, 16, 19
Y	Ansprüche 1-3, 7-10 ---	1-20
X	EP 0 607 642 A (PERRICONE NICHOLAS V DR) 27. Juli 1994 (1994-07-27)	1-3, 5-10, 12, 14-16, 19
Y	das ganze Dokument ---	1-20
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Juli 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/07/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Minas, S

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02003

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 589 373 A (CURTIS HELENE IND INC) 30. März 1994 (1994-03-30)	1-3,5-8, 11-20
Y	Ansprüche 5,6; Beispiel 1 ----	1-20
X	DE 43 36 903 A (BACHOR EDITH) 4. Mai 1995 (1995-05-04)	1-6, 14-16, 19,20
Y	das ganze Dokument ----	1-20
X	US 5 162 303 A (GOODMAN GEOFFREY) 10. November 1992 (1992-11-10)	1-3,5-8, 10,12, 16,19,20
Y	Ansprüche 1,2,10; Beispiel 9 ----	1-20
X	EP 0 401 454 A (MONO COSMETIC SA) 12. Dezember 1990 (1990-12-12) in der Anmeldung erwähnt	1-3,5-8, 10-20
Y	das ganze Dokument ----	1-20
P,X	US 5 981 578 A (ALEXANDRIDES ARIADNE) 9. November 1999 (1999-11-09) Spalte 3, Zeile 15 - Zeile 26 Spalte 5, Zeile 21 - Zeile 37; Ansprüche 3,4,6; Beispiel 2 ----	1-3,5-8, 10-20
Y	DE 196 47 493 C (WELLA AG) 2. April 1998 (1998-04-02) Seite 4, Zeile 12 - Zeile 22; Ansprüche ----	1-20
Y	US 5 681 591 A (PARK JOHN Y ET AL) 28. Oktober 1997 (1997-10-28) Spalte 5, Zeile 44 - Zeile 59; Ansprüche 3,9,14 ----	1-20
A	WO 86 01403 A (PETROW HENRY G) 13. März 1986 (1986-03-13) Seite 19, Zeile 6 - Zeile 15; Ansprüche 21,24,25 ----	1-20
A	GB 1 603 639 A (HAGGAR H) 25. November 1981 (1981-11-25) das ganze Dokument ----	1-20
A	EP 0 493 985 A (JOHNSON & JOHNSON CONSUMER) 8. Juli 1992 (1992-07-08) Seite 1, Zeile 24 - Zeile 36; Ansprüche 2,5 ----	1-20
A	EP 0 487 205 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 27. Mai 1992 (1992-05-27) Seite 6, Zeile 58 -Seite 7, Zeile 4 -----	1-20

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5660818 A	26-08-1997	FR 2719468 A	10-11-1995
		DE 69500144 D	06-03-1997
		DE 69500144 T	22-05-1997
		EP 0681827 A	15-11-1995
		ES 2100098 T	01-06-1997
		JP 2868433 B	10-03-1999
		JP 7304639 A	21-11-1995
EP 0223257 A	27-05-1987	US 4786493 A	22-11-1988
		AT 80281 T	15-09-1992
		AU 589079 B	28-09-1989
		AU 6538186 A	28-05-1987
		CA 1272958 A	21-08-1990
		DE 3686701 A	15-10-1992
		DE 3686701 T	11-03-1993
		ES 2043599 T	01-01-1994
		JP 2040709 C	28-03-1996
		JP 7072121 B	02-08-1995
		JP 62126112 A	08-06-1987
US 5470874 A	28-11-1995	KEINE	
EP 0607642 A	27-07-1994	KEINE	
EP 0589373 A	30-03-1994	US 5254336 A	19-10-1993
		AU 672027 B	19-09-1996
		AU 4758093 A	31-03-1994
		CA 2105813 A	25-03-1994
		DE 69327285 D	20-01-2000
		DE 69327285 T	18-05-2000
		ES 2140430 T	01-03-2000
		JP 6192042 A	12-07-1994
		NO 933359 A	25-03-1994
		NZ 248742 A	27-09-1994
DE 4336903 A	04-05-1995	KEINE	
US 5162303 A	10-11-1992	IL 91928 A	31-07-1994
EP 0401454 A	12-12-1990	CH 677188 A	30-04-1991
		AT 84206 T	15-01-1993
		DE 58903239 D	18-02-1993
		FI 900122 A,B,	17-09-1990
US 5981578 A	09-11-1999	KEINE	
DE 19647493 C	02-04-1998	BR 9707147 A	06-04-1999
		WO 9822078 A	28-05-1998
		EP 0889719 A	13-01-1999
		JP 2000504348 T	11-04-2000
US 5681591 A	28-10-1997	US 5660862 A	26-08-1997
		AU 9158491 A	22-07-1992
		EP 0563250 A	06-10-1993
		JP 6503251 T	14-04-1994
		WO 9211042 A	09-07-1992
WO 8601403 A	13-03-1986	US 4659566 A	21-04-1987

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 8601403 A		EP 0191825 A JP 61503036 T	27-08-1986 25-12-1986
GB 1603639 A	25-11-1981	KEINE	
EP 0493985 A	08-07-1992	AT 181082 T AU 9008691 A CA 2058597 A DE 69131318 D DE 69131318 T ES 2132082 T GR 91100515 A,B JP 5070365 A	15-06-1999 09-07-1992 03-07-1992 15-07-1999 16-12-1999 16-08-1999 30-12-1992 23-03-1993
EP 0487205 A	27-05-1992	US 5042988 A AT 141496 T AU 641560 B AU 8688291 A BR 9104677 A CA 2044210 A DE 69121525 D DE 69121525 T ES 2093080 T FI 915071 A HK 1004533 A JP 4264017 A NO 914226 A US 5171889 A ZA 9108622 A	27-08-1991 15-09-1996 23-09-1993 07-05-1992 16-06-1992 01-05-1992 26-09-1996 03-04-1997 16-12-1996 01-05-1992 27-11-1998 18-09-1992 04-05-1992 15-12-1992 24-06-1992